



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07214913 A**(43) Date of publication of application: **15.08.95**

(51) Int. Cl.

**B41M 5/26**  
**G11B 7/24**  
**G11B 7/24**

(21) Application number: **06014429**(22) Date of filing: **08.02.94**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **SUMIO KAZUO**  
**OBAYASHI GENTARO**  
**HIROTA KUSATO**

(54) **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To enhance recording sensitivity and an erasing ratio, in an optical recording medium performing the recording and erasure of data on the basis of the phase change between an amorphous phase and a crystalline phase, by providing at least a recording layer, a dielectric layer and a reflection layer and constituting the recording layer of a composition represented by a specific compositional formula.

**CONSTITUTION:** In a rewritable phase change type optical recording medium such as an optical disk, an optical card or an optical tape, the recording, erasure

and reproduction of data can be performed by irradiating the recording layer formed on a substrate with light and the recording and erasure of data are performed on the basis of the phase change between an amorphous phase and a crystalline phase. In this case, the optical recording medium is formed so as to have at least a recording layer, a dielectric layer and a reflection layer and the recording layer is constituted of a tellurium alloy represented by compositional formula  $Nb_zM^{\alpha}(Sb_xTe_{1-x})_yZ_{1-y-z-\alpha}(Ge_{0.5}Te_{0.5})_y$  ( $x$  is  $0.35 \leq x \leq 0.7$ ,  $y$  is  $0.2 \leq y \leq 0.5$ ,  $z$  is  $0.0005 \leq z \leq 0.02$ ,  $\alpha$  is  $0.0005 \leq \alpha \leq 0.02$  and  $M$  is a metal selected from Pt, Au, Ag, Cu and Ni).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-214913

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
	5 3 8 E	7215-5D		
		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-14429

(22)出願日 平成6年(1994)2月8日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 角尾 一夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 廣田 草人

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【構成】 記録層が、実質的に単一結晶相のNbM<sub>x</sub>GeSbTe合金(M<sub>x</sub>:Pt、Au、Ag、Cu、Ni)からなる、相変化型光記録媒体。

【効果】 記録感度が高く、また消去率、C/Nが高い。多数回の記録消去を繰り返しても、動作が安定しており、特性の劣化がほとんどない。耐湿熱性、耐酸化性に優れ、長寿命である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われる光記録媒体において、前記光記録媒体が少なくとも記録層と誘電体層と反射層を有し、かつ前記記録層の組成が、下記の組成式で表されるテルル合金であることを特徴とする光記録媒体。

組成式  $Nb_z M_\alpha (Sb_x Te_{1-x})_{1-y-z-\alpha} (Ge_{0.5} Te_{0.5})_y$

$0.35 \leq x \leq 0.7$

$0.2 \leq y \leq 0.5$

$0.0005 \leq z \leq 0.02$

$0.0005 \leq \alpha \leq 0.02$

ここで、Mは、Pt（白金）、Au（金）、Ag

（銀）、Cu（銅）、Ni（ニッケル）から選ばれた少なくとも一種の金属を表す。また、Nbは、ニオブ、Sbはアンチモン、Teはテルル、Geはゲルマニウムを表し、x、y、z、 $\alpha$ 及び数字は、各元素のモル比を表す。

【請求項 2】 記録層の組成が、下記の組成式で表されるテルル合金であることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

組成式  $Nb_z M_\alpha (Sb_x Te_{1-x})_{1-y-z-\alpha} (Ge_{0.5} Te_{0.5})_y$

$0.4 \leq x \leq 0.5$

$0.3 \leq y \leq 0.4$

$0.0005 \leq z \leq 0.01$

$0.0005 \leq \alpha \leq 0.005$

ここで、Mは、Pt（白金）、Au（金）、Ag（銀）から選ばれた少なくとも一種の金属を表す。

【請求項 3】 反射層の組成が、下記の組成式で表される Al 合金であることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

組成式  $Pd_x Hf_y Al_{1-x-y}$

$0.0005 \leq x \leq 0.005$

$0.005 \leq y \leq 0.03$

ここで、x、y、 $1-x-y$ は各元素のモル比を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。

【0002】特に、本発明は、記録情報の消去、交換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体に関するものである。

## 【0003】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。

2

【0004】これらの光記録媒体は、テルルなどを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルスを短時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され、固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。

【0005】また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0006】これらの書換型相変化光記録媒体の記録層の材料としては、 $Ge_2 Sb_2 Te_5$ などの合金（N.Yamada et al, Proc.Int.Symp.on Optical Memory 1987 p 61-66）が知られている。

【0007】これらTe合金を記録層とした光記録媒体では、結晶化速度が速く、照射パワーを調整するだけで、円形の1ビームによる高速のオーバーライトが可能である。これらの記録層を使用した光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層を設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、光反射性のAlなどの金属反射層を設け、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストを改善すると共に、冷却効果により、非晶状態の記録マークの形成を容易にし、かつ消去特性、繰返し特性を改善する技術が知られている。特に、記録層及び記録層と反射層の間の誘電体層を各々20nm程度に薄く構成した「急冷構造」では、誘電体層を200nm程度に厚くした「徐冷構造」に比べ、書換の繰返しによる記録特性の劣化が少なく、また消去パワーのパワー・マージンが広い点で優れている（T.Ohota et al, Japanese Journal of Applied Physics, Vol 28(1989)Suppl. 28-3 pp123-128）。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述の $Ge_2 Sb_2 Te_5$ などのTe-Ge-Sbの3元系合金を記録層とする急冷構造の書換可能相変化型光記録媒体における課題は、記録、消去あるいは書換の繰返し、すなわち熔融、固化の繰返しにより、記録膜の膜厚の変動や、微細な開口の発生が生じ易く、繰返記録耐久性が不十分なことである。

【0009】本発明の目的は、前述の従来の光記録媒体の課題を解決し、繰返し耐久性と記録の長期保存安定性の両立した光記録媒体を提供することである。

【0010】本発明の別の目的は、記録感度が高く、かつ、耐酸化性、耐湿熱性に優れ長期の保存においても欠陥の生じない長寿命の光記録媒体を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われる光記録媒体において、前記光記録媒体が少なくとも記録層と誘電体層と反射層を有し、かつ前記記録層の組成が、下記の組成式で表されるテルル合金であることを特徴とする光記録媒体に関するものである。

【0012】組成式  $Nb_z M_\alpha (Sb_x Te_{1-x})_{1-y-z-\alpha} (Ge_{0.5} Te_{0.5})_y$

$0.35 \leq x \leq 0.7$

$0.2 \leq y \leq 0.5$

$0.0005 \leq z \leq 0.02$

$0.0005 \leq \alpha \leq 0.02$

ここで、Mは、Pt（白金）、Au（金）、Ag

（銀）、Cu（銅）、Ni（ニッケル）から選ばれた少なくとも一種の金属を表す。また、Nbは、ニオブ、Sbはアンチモン、Teはテルル、Geはゲルマニウムを表し、x、y、z、 $\alpha$ 及び数字は、各元素のモル比を表す。

【0013】本発明の記録層の材料は、結晶状態と非晶状態の少なくとも2つの状態をとり得るTeを主成分とするカルコゲン化合物であり、かつ結晶状態において、実質的に単一の結晶相となる新規な非化学両論組成の多元合金からなるものである。結晶状態が単一相であるため、結晶化速度が極めて速く、高速で記録の書換が可能である。また結晶状態が実質的に単相であるため組成偏析などによる記録特性の劣化が起き難い。

【0014】前記組成式中のNb（ニオブ）は、式中のzで表される含有量の範囲、すなわち  $0.0005 \leq z \leq 0.02$  において、記録、消去あるいは書換の多数回の繰返しにより発生する記録層の膜厚変動や記録層の開口の発生を抑制する。このメカニズムの詳細は十分明らかにはなっていないが、記録層のTe、Sbなどの元素とNbが強固に結合を作り、記録層の高温融解状態において粘性を高めることにより、記録時の記録層の流動性が低くなるためと推定される。Nbは、他の金属に比べて、多数回の記録繰返し時の前述の劣化抑制効果が大きい。

【0015】前記組成式のzの値が、0.02より大きい場合には、記録層の結晶状態が実質的に複数の相の結晶から構成されるため、結晶化速度がきわめて遅く、また偏析が生じ易く、消去、書換が困難になる。また、zの値が0.0005未満の場合には、既に述べた有意な効果が発現せず、書換の繰返し耐久性が著しく低下する。zの値としては、0.0005以上かつ0.01以下が、結晶化速度が速く、かつ書換の繰返し耐久性が高いことから好ましい。

【0016】また、前記組成式中のMで表されたPt（白金）、Au（金）、Ag（銀）、Cu（銅）、Ni

（ニッケル）から選ばれた少なくとも一種の金属は、比較的微量の存在でも、記録マークのアモルファス状態の熱安定性を著しく改善する効果がある。前述のNbの場合には、熱安定性の改善度がこれらの金属元素より小さいため、これらの金属元素を併用することにより、Nbのみを含む記録層よりも、熱安定性をより強化することができる。この効果により、従来の記録層材料を用いた光記録媒体に比べ、記録の繰返し耐久性、保存性に優れた光記録媒体が得られる。

【0017】前記組成式中の $\alpha$ の値は、 $0.0005 \leq \alpha \leq 0.02$ の範囲が熱安定性向上の効果が大きい。0.02より大きい場合には、記録の繰返しの可逆性が悪くなり、0.0005未満では、熱安定性向上の効果が十分に発現しない。 $\alpha$ の値としては、0.0005以上かつ0.005以下が、結晶化速度が速く、記録マークのアモルファス状態の熱安定性が高いことから好ましい。

【0018】前記組成式中のxの値は、 $0.35 \leq x \leq 0.7$ の範囲が、結晶化速度が速く、高速で書換が可能であり、かつ書換の可逆性も良好である。0.7より大きい場合には、Sb成分が多くなり過ぎ、0.35未満の場合には、Te成分が多くなり過ぎ、いずれの場合も結晶化速度が著しく遅くなると同時に、偏析が生じ易くなり書換の繰返しが困難になる。xの値としては0.4以上0.5以下が、結晶化速度が速く、かつ書換の繰返し耐久性が高いことから好ましい。

【0019】また、前記組成式中のyの値は、 $0.2 \leq y \leq 0.5$ の範囲が、記録マークのアモルファス状態の熱安定性が高く、かつ結晶化速度も速く、高速で記録の書換が可能である。0.5より大きい場合には、アモルファス状態の熱安定性は良好だが、書換の繰返し耐久性が著しく悪くなる。一方0.2未満の場合には、記録マークのアモルファス状態の熱安定性が著しく悪くなる。yの値としては、0.3以上0.4以下が、書換の繰返し耐久性が高く、かつアモルファス状態の熱安定性が高いことから好ましい。

【0020】さらに、式中のMで表された金属としては、Pt（白金）、Au（金）、Ag（銀）から選ばれた少なくとも一種の金属が記録、消去の可逆性に優れることから好ましい。その際、前記組成式中、x、y、z、 $\alpha$ は各々次の範囲の値であることがさらに好ましい。

【0021】 $0.4 \leq x \leq 0.5$

$0.3 \leq y \leq 0.4$

$0.0005 \leq z \leq 0.01$

$0.0005 \leq \alpha \leq 0.005$

【0022】本発明の光記録媒体の代表的な層構成は、透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／反射層の積層体からなる（ここで光は基板側から入射する）。但しこれに限定するものではなく、反射層上に本

10

20

30

40

50

発明の効果を損なわない範囲で  $\text{SiO}_2$  や  $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnS-SiO}_2$  などの保護層や紫外線硬化樹脂などの樹脂層、他の基板と張り合わせるための接着剤層などを設けてもよい。

【0023】本発明の誘電体層は、記録時に基板、記録層などが熱によって変形し記録特性が劣化することを防止するなど、基板、記録層を熱から保護する効果、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストを改善する効果がある。この誘電体層としては、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、窒化シリコン、酸化アルミニウムなどの無機薄膜がある。特に  $\text{ZnS}$  の薄膜、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ta}$  などの金属の酸化物の薄膜、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  などの窒化物の薄膜、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$  などの炭化物の薄膜及びこれらの化合物の混合物の膜が、耐熱性が高いことから好ましい。また、これらに炭素や、 $\text{MgF}_2$  などのフッ化物を混合したもの、膜の残留応力が小さいことから好ましい。特に  $\text{ZnS}$  と  $\text{SiO}_2$  の混合膜あるいは、 $\text{ZnS}$  と  $\text{SiO}_2$  と炭素の混合膜は、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、 $\text{C/N}$ 、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましく、特に  $\text{ZnS}$  と  $\text{SiO}_2$  と炭素の混合膜が好ましい。この場合の組成比としては、 $\text{SiO}_2$  の混合比が 15～35 モル%、炭素の混合比が 1～10 モル%であることが好ましい。

【0024】第1および第2誘電体層の厚さは、およそ 10～500 nm である。第1誘電体層は、基板や記録層から剥離し難く、クラックなどの欠陥が生じ難いことから、100～400 nm が好ましい。また第2誘電体層は、 $\text{C/N}$ 、消去率などの記録特性、安定に多数回の書換が可能なることから 10～30 nm が好ましい。

【0025】反射層の材質としては、光反射性を有する  $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$  などの金属、及びこれらを主成分とし、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Hf}$  などの添加元素を含む合金及び  $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$  などの金属に  $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  などの金属窒化物、金属酸化物、金属カルコゲン化合物などの金属化合物を混合したものなどがあげられる。 $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$  などの金属、及びこれらを主成分とする合金は、光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから好ましい。前述の合金の例として、 $\text{Al}$  に  $\text{Si}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mn}$  などの少なくとも 1 種の元素を合計で 5 原子%未満、1 原子%以上加えたもの、あるいは、 $\text{Au}$  に  $\text{Cr}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ni}$  などの少なくとも 1 種の元素を合計で 20 原子%未満 1 原子%以上加えたものなどがある。

【0026】特に、材料の価格が安くできることから、 $\text{Al}$  を主成分とする合金が好ましく、とりわけ、耐腐食性が良好なことから、 $\text{Al}$  に  $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Pd}$  から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属を合計で 5 原子%未満 0.5 原子%以上添加した合金が好ましい。

【0027】とりわけ、耐腐食性が良好でかつヒロック

などの発生が起りにくいことから、反射層を添加元素を合計で 0.5 原子%以上 3 原子%以下含む、 $\text{Al-Hf}$  合金、 $\text{Al-Hf}$  合金、 $\text{Al-Ti}$  合金、 $\text{Al-Ti-Hf}$  合金、 $\text{Al-Cr}$  合金、 $\text{Al-Ta}$  合金、 $\text{Al-Ti-Cr}$  合金、 $\text{Al-Si-Mn}$  合金のいずれかの  $\text{Al}$  を主成分とする合金で構成することが好ましい。

【0028】特に前述の効果に優れることから下記の組成式で表される  $\text{Al}$  合金であることが好ましい。

組成式  $\text{Pd}_x \text{Hf}_y \text{Al}_{1-x-y}$

かつ、 $0.0005 \leq x \leq 0.005$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.03$

ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $1-x-y$  は各元素のモル比を表す。

【0029】なお、反射層の厚さとしては、おおむね 10 nm 以上 200 nm 未満である。

【0030】特に、記録感度が高く、高速でワンビーム・オーバーライトが可能であり、かつ消去率が大きく消去特性が良好であることから、次のごとく、光記録媒体の主要部を構成することが好ましい。

【0031】すなわち、第1誘電体層の厚さが 100 nm～400 nm であり、第2誘電体層の厚さが 10 nm～30 nm であり、かつ記録層の厚さを 10 nm～30 nm、反射層の厚さを 30 nm～200 nm とし、誘電体層が  $\text{ZnS}$  と  $\text{SiO}_2$  と炭素の混合膜であり、 $\text{SiO}_2$  の混合比が 15～35 モル%、炭素の混合比が 1～10 モル%であり、かつ記録層の組成が次式で表される範囲にあることが好ましい。組成式  $\text{Nb}_z \text{M}_\alpha (\text{Sb}_x \text{Te}_{1-x})_{1-y-z-\alpha} (\text{Ge}_{0.5} \text{Te}_{0.5})_y$

$0.35 \leq x \leq 0.5$

$0.2 \leq y \leq 0.5$

$0.0005 \leq z \leq 0.01$

$0.0005 \leq \alpha \leq 0.005$

ここで、 $\text{M}$  は、 $\text{Pt}$  (白金)、 $\text{Au}$  (金)、 $\text{Ag}$  (銀) から選ばれた少なくとも一種の金属を表す。また、 $\text{Nb}$  は、ニオブ、 $\text{Sb}$  はアンチモン、 $\text{Te}$  はテルル、 $\text{Ge}$  はゲルマニウムを表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $\alpha$  及び数字は、各元素のモル比を表す。

【0032】本発明の基板の材料としては、透明な各種の合成樹脂、透明ガラスなどが使用できる。ほこり、基板の傷などの影響をさけるために、透明基板を用い、集束した光ビームで基板側から記録を行なうことが好ましく、この様な透明基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などがあげられる。特に、光学的複屈折が小さく、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂、アモルファス・ポリオレフィン樹脂が好ましい。

【0033】基板の厚さは特に限定するものではないが、0.01 mm～5 mm が実用的である。0.01 mm 未満では、基板側から集束した光ビームで記録する場

合でも、ごみの影響を受け易くなり、5 mm以上では、対物レンズの開口数を大きくすることが困難になり、照射光ビームスポットサイズが大きくなるため、記録密度をあげることが困難になる。基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジッドな基板は、カード状、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを形成した後、2枚の基板を用いて、エアーサンドイッチ構造、エアーインシデント構造、密着張合せ構造としてもよい。

【0034】本発明の光記録媒体の記録に用いる光源としては、レーザー光、ストロボ光のごとき高強度の光源であり、特に半導体レーザー光は、光源が小型化できること、消費電力が小さいこと、変調が容易であることから好ましい。

【0035】記録は結晶状態の記録層にレーザー光パルスなどを照射してアモルファスの記録マークを形成して行う。また、反対に非晶状態の記録層に結晶状態の記録マークを形成してもよい。消去はレーザー光照射によって、アモルファスの記録マークを結晶化するか、もしくは、結晶状態の記録マークをアモルファス化して行うことができる。記録速度を高速化でき、かつ記録層の変形が発生しにくいことから記録時はアモルファスの記録マークを形成し、消去時は結晶化を行う方法が好ましい。また、記録マーク形成時は光強度を高く、消去時はやや弱くし、1回の光ビームの照射により書換を行う1ビーム・オーバーライトは、書換の所要時間が短くなることから好ましい。

【0036】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。反射層、記録層などを基板上に形成する方法としては、公知の真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンブレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。

【0037】形成する記録層などの厚さの制御は、公知の技術である水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0038】記録層などの形成は、基板を固定したまま、あるいは移動、回転した状態のどちらでもよい。膜厚の面内の均一性に優れることから、基板を自転させることが好ましく、さらに公転を組合わせることが、より好ましい。

【0039】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層などを形成した後、傷、変形の防止などのため、ZnS、SiO<sub>2</sub>などの誘電体層あるいは紫外線硬化樹脂などの樹脂保護層などを必要に応じて設けてもよい。また、反射層などを形成した後、あるいはさらに前述の樹脂保護層を形成した後、2枚の基板を対向して、接着材で張り合わせてもよい。

【0040】記録層は、実際に記録を行う前に、予めレーザー光、キセノンフラッシュランプなどの光を照射し予め結晶化させておく事が好ましい。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

(分析、測定方法) 反射層、記録層の組成は、ICP発光分析(セイコー電子工業(株)製)により確認した。またキャリア対ノイズ比および消去率(記録後と消去後の再生キャリア信号強度の差)は、スペクトラムアナライザにより測定した。

【0042】記録層、誘電体層、反射層の形成中の膜厚は、水晶振動子膜厚計によりモニターした。また各層の厚さは、走査型あるいは透過型電子顕微鏡で断面を観察することにより測定した。

【0043】(実施例1) 厚さ1.2 mm、直径13 cm、1.6 μmピッチのスパイラルグルーブ付きポリカーボネート製基板を毎分30回転で回転させながら、高周波スパッタ法により、記録層、誘電体層、反射層を形成した。

【0044】まず、真空容器内を $1 \times 10^{-5}$  Paまで排気した後、 $2 \times 10^{-1}$  PaのArガス雰囲気中でSiO<sub>2</sub>を20 mol%添加したZnSのターゲットと炭素ターゲットを同時スパッタし、炭素の混合比が3 mol%となるように膜厚150 nmの第1誘電体層を基板上に形成した。続いてNb、Pt、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、組成Nb0.003 Pt0.002 Ge0.175 Sb0.26 Te0.56の膜厚25 nmの記録層を形成した。さらに前述の第1誘電体層と同様の材料の第2誘電体層を20 nm形成し、この上に、Pd0.002 Hf0.02 Al0.978合金をスパッタして膜厚100 nmの反射層を形成した。さらにこのディスクを真空容器より取り出した後、この反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂(大日本インキ(株)製SD-101)をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚10 μmの樹脂層を形成した。さらに同様に作製したディスク2枚をホットメルト接着剤(東亜合成化学工業(株)製XW30)で張り合わせ、本発明の光記録媒体を得た。

【0045】この光記録媒体に波長820 nmの半導体レーザーのビームでディスク全面の記録層を結晶化し初期化した。その後、線速度6 m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.5、半導体レーザーの波長780 nmの光学ヘッドを使用して、周波数3.7 MHz、パルス幅60 nsec、ピークパワー9~17 mW、ボトムパワー4~9 mWの各条件に変調した半導体レーザー光で100回オーバーライト記録した後、再生パワー1.3 mWの半導体レーザー光を照射してバンド幅30 kHzの条件でC/Nを測定した。さらにこの部分を1.4 MHzで、先と同様に変調した半導体レーザー光を照射し、ワンビーム・オーバーライトし、この時の3.7 MHzの消去率を測定した。ピークパワー15 mW以上で実用上

十分な 50 dB 以上の C/N が得られ、かつボトムパワー 5 ~ 8 mW で実用上十分な 20 dB 以上、最大 30 dB の消去率が得られた。

【0046】さらにピーク・パワー 17 mW、ボトムパワー 8 mW、周波数 3.7 MHz の条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを 1000 回及び 20 万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも 2 dB 以内でほとんど劣化が認められなかった。

【0047】また、この光記録媒体を 80℃、相対湿度 80% の環境に 10000 時間置いた後、その後記録部分を再生したが、C/N の変化は 2 dB 未満でほとんど変化がなかった。さらに再度、記録書き換えを行い C/N、消去率を測定したところ、同様にほとんど変化が見られなかった。

【0048】(比較例 1) 実施例 1 の光記録媒体の記録層の組成を Ge0.18Sb0.26Te0.56 とした他は、実施例 1 と同様の構成の光記録媒体を作製し、実施例 2 と同様の測定を行った。

【0049】C/N は初期が 53 dB であり、150 時間は 52 dB、1000 時間経過後は 40 dB と、1000 時間後には著しい劣化が見られた。このことから、記録マークの熱的安定性が不十分であり、記録の長期保存性に問題があることが明らかになった。

【0050】(実施例 2) 実施例 1 の記録層の組成を Nb0.004Au0.001Ge0.175Sb0.26Te0.56 及び Nb0.005Ag0.002Ge0.175Sb0.26Te0.56 とし、誘電体層の材質を SiO<sub>2</sub> を 20 mol% 混合した ZnS 膜とした他は、実施例 1 と同様の構成の光記録媒体をそれぞれ作製した。この 2 つの光記録媒体を実施例 1 と同様の装置で、記録特性を測定した。いずれもピークパワー 15 mW 以上で実用上十分な 50 dB 以上の C/N が得られ、かつボトムパワー 5 ~ 8 mW で実用上十分な 20 dB 以上、最大 30 dB の消去率が得られた。

【0051】また、ピーク・パワー 17 mW、ボトムパワー 8 mW、周波数 3.7 MHz の条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを 1000 回及び 20 万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも 2 dB 以内でほとんど劣化が認められなかった。

【0052】また、この光記録媒体を 80℃、相対湿度 80% の環境に 10000 時間置いた後、その後記録部分を再生したが、C/N の変化は 2 dB 未満でほとんど変化がなかった。さらに再度、記録書き換えを行い C/N、消去率を測定したところ、同様にほとんど変化が見られなかった。

【0053】(実施例 3) 実施例 1 の記録層の組成を Nb0.003Cu0.002Ge0.175Sb0.26Te0.56 及び Nb0.003Ni0.002Ge0.175Sb0.26Te0.56 とした他は、実施例 1 と同様の構成の光記録媒体をそれぞれ作

製した。この 2 つの光記録媒体を実施例 1 と同様の装置で、記録特性を測定した。いずれもピークパワー 15 mW 以上で実用上十分な 50 dB 以上の C/N が得られ、かつボトムパワー 5 ~ 8 mW で実用上十分な 20 dB 以上、最大 30 dB の消去率が得られた。

【0054】また、ピーク・パワー 17 mW、ボトムパワー 8 mW、周波数 3.7 MHz の条件で、ワンビーム・オーバーライトの繰り返しを 1000 回及び 20 万回行った後、同様の測定を行ったが、C/N、消去率の変化は、いずれも 2 dB 以内でほとんど劣化が認められなかった。

【0055】また、この光記録媒体を 80℃、相対湿度 80% の環境に 5000 時間置いた後、その後記録部分を再生したが、C/N の変化は 2 dB 未満でほとんど変化がなかった。さらに再度、記録書き換えを行い C/N、消去率を測定したところ、同様にほとんど変化が見られなかった。

【0056】(実施例 4) 実施例 1 光記録媒体の基板をフォーマット付きの別の基板に替え、かつ反射層の厚さを 120 nm にした他は、実施例 1 と同様の光記録媒体を作製した。

【0057】その後、線速度 8.5 m/秒の条件で、対物レンズの開口数 0.5、半導体レーザーの波長 830 nm の光学ヘッドを使用して、パルス幅 50 nsec、ピークパワー 20 mW、ボトムパワー 9 mW の条件に変調した半導体レーザー光で、2-7 コード (1.5 T の周波数 5.3 MHz) のランダム・データ・パターンを同一トラックに 100 回、さらに 10 万回オーバーライト・モードで記録した。その後再生し、再生波形を観察したところ、初期 100 回記録後に比べ、殆ど劣化がなく良好な再生波形が得られた。さらに、このトラックのビット・エラー率 (BER) を測定したところ  $3 \times 10^{-3}$  と良好な値であった。

【0058】また、記録材料の移動による記録セクタ、の先端、終端部の再生波形つぶれは殆ど見られず、中間のデータ部の再生波形の乱れも殆どなかった。

【0059】(比較例 2) 記録層の組成を Ge0.22Sb0.23Te0.55 とした他は実施例 4 と同様の構成の本発明の範囲外の従来の光記録媒体を作製した。この光記録媒体の記録感度を測定したところ、実施例 1 とほぼ同じであった。この光記録媒体を実施例 1 と同様に 100 回、さらに 10 万回繰り返しオーバーライト記録を行い再生波形を観察したところ、10 万回後は、100 回目と比べ、記録層の膜厚変動が大きく、データ部分の信号に振幅が著しく低下した部分が多数見られた。ビット・エラー率 (BER) を測定したところ、 $3 \times 10^{-1}$  以上とエラー訂正を行っても、データの再現が全く困難なレベルまで悪化していた。

【0060】また、記録材料の移動による記録セクタの先端部、終端部の再生波形つぶれが顕著に見られた。

【0061】

【発明の効果】本発明は、光記録媒体の記録層の組成を特定の組成としたので、以下の効果が得られた。

- (1) 高感度で、かつ消去率、C/Nが高い。
- (2) 多数回の記録消去を繰り返しても、動作が安定しており、特性の劣化、欠陥の発生がほとんどない。

- (3) 耐湿熱性、耐酸化性に優れ、長寿命である。
- (4) 記録マークの熱安定性が高く、記録の長期保存安定性に優れる。
- (5) スパッタ法により容易に作製できる。
- (6) 高い線速度でも、良好なオーバーライト性能が得られる。



【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）8 月 2 4 日

【公開番号】特開平 7 - 2 1 4 9 1 3

【公開日】平成 7 年（1 9 9 5）8 月 1 5 日

【年通号数】公開特許公報 7 - 2 1 5 0

【出願番号】特願平 6 - 1 4 4 2 9

【国際特許分類第 6 版】

B41M 5/26

G11B 7/24 511

538

【F I】

B41M 5/26 X

G11B 7/24 511

538 E

【手続補正書】

【提出日】平成 1 0 年 9 月 1 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 3

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 1 3】本発明の記録層の材料は、結晶状態と非晶

状態の少なくとも 2 つの状態をとり得る T e を主成分とするカルコゲン化合物であり、かつ結晶状態において、実質的に単一の結晶相となる新規な非化学量論組成の多元合金からなるものである。結晶状態が単一相であるため、結晶化速度が極めて速く、高速で記録の書換が可能である。また結晶状態が実質的に単相であるため組成偏析などによる記録特性の劣化が起き難い。